

学校编码: 10384  
学 号: B200436005

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_  
UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

稳定自由基 (TEMPO) 存在下的活性

自由基聚合研究

Study on Living Free-Radical

Polymerization Mediated by TEMPO

黄剑莹

指导教师姓名: 戴李宗 教授

邹友思 教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2007 年 5 月

论文答辩时间: 2007 年 6 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2007 年 4 月

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库

**Study on Living Free-Radical Polymerization  
Mediated by TEMPO**



By  
**Huang Jian-Ying**

This work was carried out under the supervision of  
**Prof. Dai Li-zong**  
**Prof. Zou You-Si**

A dissertation submitted to the Department of Materials Science  
and Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering  
In conformity with the requirements for the degree of Doctor of  
Polymer Science

Xiamen University  
Xiamen, Fujian, China

April, 2007

厦门大学博硕士论文摘要库

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人(签名):

2007 年 4 月

厦门大学博硕士论文摘要库



## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密（ ），在    年解密后适用本授权书。
2. 不保密（☒）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 2007 年 4 月

导师签名：

日期：        年        月        日

厦门大学博硕士论文摘要库

# 目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
第一章 活性自由基聚合研究进展.....	1
1. 1 活性聚合的概述.....	1
1. 2 活性自由基聚合简介.....	4
1. 2. 1 引发转移终止剂活性自由基聚合 (iniferter).....	6
1. 2. 2 原子转移自由基聚合 (ATRP).....	9
1. 2. 3 可逆加成-断裂转移自由基聚合 (RAFT).....	12
1. 2. 4 几种活性自由基聚合体系比较.....	14
1. 3 氮氧自由基活性聚合体系 (NMRP).....	15
1. 3. 1 单体种类.....	17
1. 3. 2 引发调控体系.....	17
1. 3. 3 氮氧稳定自由基及烷氧胺类化合物的发展.....	21
1. 3. 4 聚合方法.....	28
1. 3. 5 特殊结构的聚合物.....	30
1. 4 聚合条件的优化.....	35
1. 5 课题的提出.....	41
参考文献.....	41
第二章 TEMPO 调控下聚合体系的加速剂研究.....	63
2. 1 前言.....	63
2. 2 实验部分.....	63
2. 2. 1 实验试剂.....	63
2. 2. 2 实验方法.....	64
2. 2. 3 实验仪器.....	64

2. 2. 4 计算公式 .....	64
<b>2. 3 结果与讨论 .....</b>	<b>64</b>
2. 3. 1 丙二酸二酯系列 .....	64
2. 3. 2 乙酰丙酮系列 .....	74
2. 3. 3 丙二腈系列 .....	81
2. 3. 4 其他添加剂 .....	87
2. 3. 5 加速机理的初探 .....	89
2. 3. 6 St/MMA 共聚体系的加速研究 .....	95
<b>2. 4 本章结论 .....</b>	<b>101</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>103</b>

### **第三章 TEMPO 调控下苯乙烯共聚体系的竞聚率研究 .....**

105

<b>3. 1 前言 .....</b>	<b>105</b>
<b>3. 2 实验部分 .....</b>	<b>106</b>
3. 2. 1 试剂 .....	106
3. 2. 2 共聚物的合成及纯化 .....	106
3. 2. 3 聚合物的表征 .....	107
3. 2. 4 竞聚率的计算 .....	107
<b>3. 3 结果与讨论 .....</b>	<b>107</b>
3. 3. 1 苯乙烯和极性单体活性自由基共聚体系的控制 .....	107
3. 3. 2 苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的共聚研究 .....	111
3. 3. 3 苯乙烯和甲基丙烯酸酯类的共聚研究 .....	117
3. 3. 4 苯乙烯和丙烯酸酯类的共聚研究 .....	120
3. 3. 5 其他共聚体系的研究 .....	125
<b>3. 4 本章结论 .....</b>	<b>133</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>133</b>

### **第四章 TEMPO 调控下的苯乙烯光聚合研究 .....**

136

<b>4. 1 前言 .....</b>	<b>136</b>
----------------------	------------

4. 2 实验部分.....	137
4. 2. 1 实验药品.....	137
4. 2. 2 实验仪器.....	137
4. 2. 3 实验方法.....	137
4. 3 结果与讨论.....	138
4. 3. 1 光聚合原理.....	138
4. 3. 2 反应容器的选择.....	139
4. 3. 3 光引发剂的选择.....	139
4. 3. 4 TEMPO 调控下苯乙烯的活性自由基光聚合.....	141
4. 4 本章结论.....	154
参考文献.....	154
 第五章 ABA 型嵌段聚合物的合成.....	156
5. 1 前言.....	156
5. 2 实验部分.....	156
5. 2. 1 实验药品.....	156
5. 2. 2 实验仪器.....	157
5. 2. 3 实验方法.....	157
5. 3 结果与讨论.....	159
5. 3. 1 聚丙烯酸丁酯的反向 ATRP 聚合.....	159
5. 3. 2 扩链反应.....	163
5. 3. 3 原子转移自由基偶合 (ATRC) 反应.....	166
5. 4 本章结论.....	168
参考文献.....	169
 在学期间发表的论文.....	170
 致    谢.....	172

厦门大学博硕士论文摘要库

# Table of Contents

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English .....</b>	<b>III</b>
<b>Chapter I Development in Living Free-Radical Polymerization .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Background in Living Polymerization .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Introduction of LFRP .....</b>	<b>4</b>
1.2.1 Initiator-Transfer-Terminator (iniferter) .....	6
1.2.2 Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) .....	9
1.2.3 Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) .....	12
1.2.4 Comparison among these Living Polymerizations .....	14
<b>1.3 Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMRP) .....</b>	<b>15</b>
1.3.1 Kinds of Monomers .....	17
1.3.2 Initiator Process .....	17
1.3.3 Nitroxides Development .....	21
1.3.4 Techniques of NMRP .....	28
1.3.5 Toward New Polymers .....	30
<b>1.4 Optimization of Condition in NMRP .....</b>	<b>35</b>
<b>1.5 Objective of This Dissertation.....</b>	<b>41</b>
<b>References.....</b>	<b>41</b>
<b>Chapter II Rate-accelerating Additives in NMRP.....</b>	<b>63</b>
<b>2.1 Introduction.....</b>	<b>63</b>
<b>2.2 Experimental Section.....</b>	<b>63</b>
2.2.1 Materials .....	63
2.2.2 Polymerizations.....	64
2.2.3 Analysis.....	64

2.2.4 Formula .....	64
<b>2.3 Results and Discussions .....</b>	<b>64</b>
2.3.1 Derivates of Dimethyl Malonate.....	64
2.3.2 Derivates of Acetoacetic Ester .....	74
2.3.3 Derivates of Malononitrile.....	81
2.3.4 Other Additives .....	87
2.3.5 Mechanics of Rate Enhancement.....	89
2.3.6 Rate Enhancement in St/MMA Copolymerization .....	95
<b>2.4 Summary.....</b>	<b>101</b>
<b>References.....</b>	<b>103</b>
 <b>Chapter III Monomer Reactivity Ratios in NMRP .....</b>	 <b>105</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>105</b>
<b>3.2 Experimental Section.....</b>	<b>106</b>
3.2.1 Materials .....	106
3.2.2 Polymerizations.....	106
3.2.3 Analysis.....	107
3.2.4 Formula .....	107
<b>3.3 Results and Discussions .....</b>	<b>107</b>
3.3.1 Living Copolymerization of Styrene with Polar Monomers.....	107
3.3.2 Monomer Reactivity Ratios of St and MMA.....	111
3.3.3 Monomer Reactivity Ratios of St and Methacrylates .....	117
3.3.4 Monomer Reactivity Ratios of St and Acrylates.....	120
3.3.5 Monomer Reactivity Ratios of St and Others .....	125
<b>3.4 Summary.....</b>	<b>133</b>
<b>References.....</b>	<b>133</b>
 <b>Chapter IV UV-irradiated NMRP of Styrene .....</b>	 <b>136</b>
<b>4.1 Introduction.....</b>	<b>136</b>



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”. Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库